

CLIPPEDIMAGE= JP406231771A

PAT-NO: JP406231771A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06231771 A

TITLE: ELECTRODE MATERIAL

PUBN-DATE: August 19, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

INA, KATSUYOSHI  
YOSHIMURA, TAKUJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KANEBO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05037417

APPL-DATE: February 1, 1993

INT-CL (IPC): H01M004/86;G01N027/30 ;G01N027/409

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a material, which costs low and is good on safety, instead of noble metals and perovskite double oxides by using a double oxide including spinel crystal structure as a suitable material for an air electrode of a solid electrolyte type fuel cell and an electrode of a solid electrolyte type oxygen sensor.

CONSTITUTION:  $M_{x-1}Mn_{3-x}O_4$  is used for a double oxide including spinel crystal structure. In this chemical formula, M represents at least one kind of substance selected among Ni, Cu, and Zn, while x is set to  $0.1 \leq x \leq 1.5$ . A percentage content of spinel crystal structure is 50weight%, or more, and is desirably 70weight% or more, so

that mutual contact  
between spinel particles is improved, and consequently,  
electrode performance  
is improved. Other materials but spinel crystal structure  
are included on  
condition that a spinel structure characteristic is not  
damaged. For example,  
the material includes following substances such as platinum  
and palladium for  
adding more element conductivity, zirconium oxide and  
cerium oxide for adding  
more ion conductivity, and glass group inorganic hinder for  
improving a contact  
property with a solid electrolyte.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-231771

(43)公開日 平成6年(1994)8月19日

(51)IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	T			
G 0 1 N 27/30	Z	7363-2 J		
27/409		9218-2 J	G 0 1 N 27/ 58	B
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)				

(21)出願番号 特願平5-37417

(22)出願日 平成5年(1993)2月1日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 伊奈 克芳

大阪府吹田市藤白台1丁目2番D33-110号

(72)発明者 吉村 卓二

兵庫県宝塚市山桜台6丁目15番1-401号

(54)【発明の名称】 電極材料

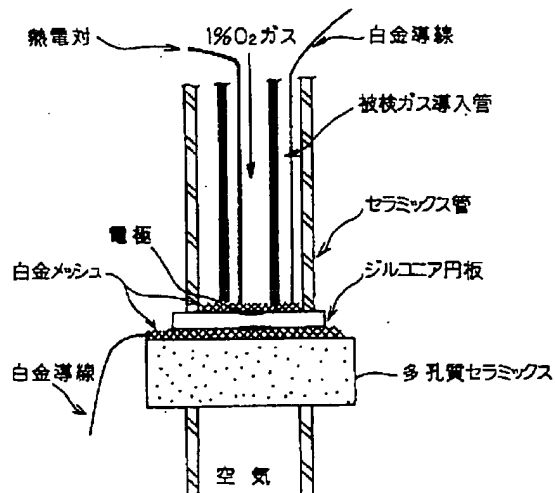
(57)【要約】

【構成】 下記一般式(1)にて示されるスピネル型結晶構造を含む複酸化物からなる電極材料。

$M_x M_{n3-x} O_4 \cdots \cdots (1)$

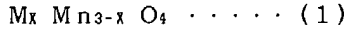
(ただし、MはNi, Cu, Znから選択される少なくとも1種の元素であり、且つ、 $0.1 \leq x \leq 1.5$ である。)

【効果】 本発明の電極材料は、酸素イオン伝導性と電子伝導性の両者の伝導機構を有する混合伝導性材料であり、エネルギー変換を必要とする固体電解質型燃料電池及び酸素濃度検出素子等の電極材料として有効である。しかも、ニッケル、銅、亜鉛、マンガンは貴金属に比べ安価であることから経済的に有利であり、また、ペロブスカイト構造となっていないため、還元ガスによる劣化が少ない等の利点がある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)にて示されるスピネル型結晶構造を含む複酸化物からなる電極材料。



(ただし、MはNi, Cu, Znから選択される少なくとも1種の元素であり、且つ、 $0.1 \leq X \leq 1.5$ である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電極材料に係り、特に固体電解質型燃料電池用空気極、及び、固体電解質型酸素センサー用電極等酸素電極用に好適な電極材料に関する。

## 【0002】

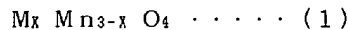
【従来の技術】従来、酸素の電気化学的酸化、還元反応を速やかに生じさせる電極材料として、白金、金、銀、パラジウムなどの貴金属及びランタン、ストロンチウム、カルシウム、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等からなるペロブスカイト型複酸化物の単独または混合物が知られている。これらの材料は、酸素の吸脱着及び酸素分子の解離、イオン化が容易に進行し、且つ導電性を有するため、固体電解質型燃料電池用の空気極及び酸素センサー用の電極として使用されている。しかしながら、従来の電極材料のうち貴金属を用いた電極材料は高価であり、その大量使用には問題がある。一方、ペロブスカイト型複酸化物を用いた電極材料は、還元ガス雰囲気中でその性能は著しく劣化し、特に酸素センサー用電極に用いる場合に問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情に鑑み為されたものであって、その目的とするところは、貴金属及びペロブスカイト型複酸化物に代わる安価で安定性に優れた新規電極材料を提供するにある。本発明の他の目的及び効果は以下の説明から明らかにされよう。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、下記一般式(1)にて示されるスピネル型結晶構造を含む複酸化物からなる電極材料により達成される。



(ただし、MはNi, Cu, Znから選択される少なくとも1種の元素であり、且つ、 $0.1 \leq X \leq 1.5$ である。)

【0005】本発明のスピネル型金属・マンガン複酸化物電極は酸素の電気化学的酸化・還元反応に対する触媒作用を有し、電子伝導性と酸素イオン伝導性の両者の電気伝導機構を有する所謂混合導電性材料である。この混合導電性を有する為、酸素の吸脱着反応は容易となり、電子の移動によりその反応に伴うエネルギーを電気的なエネルギーとして取り出したり、あるいは、供給したり

出来る。

【0006】本発明の電極を構成する第一元素はマンガンであり、第二元素はNi, Cu, Znから選択される少なくとも1種の元素である。上記元素以外の元素から構成される電極では、混合導電性が出現しない為、若しくはその導電率が小さすぎる為、本発の電極としては相応しくない。

【0007】本発明の上記一般式(1)  $M_x Mn_{3-x} O_4$ において、Xが0.1未満あるいは1.5を越えると、酸素イオン伝導性及び電子伝導性の両者が小さくなり本発明の電極としては相応しくない。従って、本発明のXの範囲は、 $0.1 \leq X \leq 1.5$ であり、好ましくは $0.3 \leq X \leq 0.8$ である。

【0008】本発明におけるスピネル型結晶とは、低温安定相である正方晶スピネル及び高温安定相である立方晶スピネルの両者を意味する。どちらの晶系においても、前記混合導電機構は存在する。従って、これらの晶系を単独で用いても、両晶系を混在させて用いても良い。

【0009】本発明の電極材料におけるスピネル型結晶構造の含有率は、好ましくは50重量%以上、更に好ましくは70重量%以上である。含有率が少なすぎるとスピネル粒子相互の接触が保たれ難くなり、その為、電極としての性能が劣り好ましくない。

【0010】本発明においてスピネル型結晶構造以外の材料も上記スピネル型の有する特性を損なわない範囲内で種々の目的に従って含有することが出来る。例えば、電子伝導性を更に付与する為、白金、パラジウム、金、銀等の貴金属、酸素イオン伝導性を更に付与する為の酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化チタン等の酸化物、更に、ジルコニア等の固体電解質との接触性を向上させる為ガラス系の無機バインダーなどが挙げられる。

【0011】本発明の電極材料の粒子径は、細かいほど高活性で好ましいが、細かすぎる場合その合成及びその取り扱いが難しく、又、使用温度によっては粒子成長を生じ、性能が劣化する恐れがある。従って、好ましい粒子径は、 $0.01 \mu m \sim 10 \mu m$ である。

【0012】本発明のスピネル型複酸化物は、通常実施されているセラミックスの合成法により合成される。例えば、所定量の酸化物をボールミル等の粉碎混合装置を用いて均一に混合し、次いで1000℃程度の高温中にて合成せしめる方法。或は、所定量の金属塩の水溶液を蒸留もしくは中和共沈させた後、800℃程度の温度で焼成し合成する方法。所望の金属を含有するアルコキシドを用いたゾル・ゲル法。或は、所望の金属を含有する気体を用いて酸化物を高温で析出せしめる所謂CVD法等が挙げられる。

【0013】スピネル型複酸化物電極の設置も、通常実施されている電極の設置法を用いる。例えば、刷毛塗り後焼き付け、或は、スパッタリング、CVD、溶射等に

より基材に直接設置される。

#### 【発明の効果】

【0014】本発明の電極材料は、酸素イオン伝導性と電子伝導性の両者の伝導機構を有する混合伝導性材料である。従って、酸素の吸脱着が容易となり、酸素分子をイオン化しそのエネルギーを電気的エネルギーに変換させたり、逆に電気的エネルギーを酸素分子の生成及び、酸素のイオン化の為に消費させたり出来る。従って、このようなエネルギー変換を必要とする固体電解質型燃料電池及び酸素濃度検出素子等の電極材料として有効である。しかも、ニッケル、銅、亜鉛、マンガンは貴金属に比ベ安価であることから経済的に有利であり、また、ペロブスカイト構造となっていないため、還元ガスによる劣化が少ない等の利点がある。

#### 【実施例】

##### 実施例1

【0015】(1) 式  $M_x Mn_{3-x} O_4$  において  $x$  が 0.6 となるように酸化ニッケル (NiO)、酸化銅 (CuO)、酸化亜鉛 (ZnO) 及び酸化マンガン ( $MnO_2$ ) を秤量し、ボールミルにて湿式で10時間混合し、その後戸過、乾燥させて、大気雰囲気下1000℃で10時間焼成し、 $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ 、 $Cu_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ 、 $Zn_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ 、 $Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}Mn_{2.4}O_4$  の4種のスピネル型複酸化物サンプルNo. 1、\*

\* No. 2, No. 3及びNo. 4を得た。得られた複酸化物を再度メタノール中で50時間粉碎した後、乾燥して、電極材料とした。尚、上記物質が立方晶スピネル型構造(面指数(311)、(220)及び(400)の回折ピークから確認)単一相、若しくは、立方晶スピネル型構造及び正方晶スピネル型構造(面指数(311)、(113)及び(202)の回折ピークから確認)の混在相であることを粉末X線から確認した。

【0016】6モル%のイットリアをドープした直径40mm、厚さ1mmのジルコニアディスクの両面に上記電極材料をメタノール中に分散させたスラリーを直径10mmとなるように刷毛塗りし、乾燥後950℃で2時間焼き付けて電極とした。次いで、図1に示すようにアルミナチューブ及び無機接着剤で上記ディスクをシール接着し、それぞれの電極に白金リード線が設置された、酸素濃度電池方式の酸素センサー素子を作製した。アルミナチューブ内に1%の酸素を含む窒素バランスの混合標準ガスを150cc/minの流量で流し、700℃での起電力を測定した。尚、対側の電極は、大気と接している。結果を表1に示す。本発明の電極が酸素電極として動作していることを確認した。

【表1】

サンプルNo.	電極組成	起電力(mV)
1	$Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	63.4
2	$Cu_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	63.4
3	$Zn_{0.6}Mn_{2.4}O_4$	63.3
4	$Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}Mn_{2.4}O_4$	63.4

理論値：63.4mV

##### 実施例2

【0017】電極組成が表2に示す様に成るように各種硝酸塩を蒸留水に溶かし、次いでアンモニア水を滴下し共沈させ、戸過、乾燥後、大気雰囲気下900℃で5時間焼成し、スピネル型複酸化物No. 5～No. 35を得た。尚、何れの組成についても立方晶スピネル型構造単一相、若しくは、正方晶スピネル型構造との混在相であることを実施例1と同様に粉末X線から確認した。

【0018】次いで、実施例1と同様に電極材料を作製※50

※し、ジルコニアディスクの両面に塗布し、これを焼き付けた。次いで、両電極に白金のリード線を設置し、600℃の電気炉内で大気雰囲気での複素インピーダンスを測定した。複素インピーダンスは、FRAとしてS5720C (エヌエフ回路設計ブロック製) を、電力源としてHA-501G (北斗電工製) を用いて、周波数範囲1mHz～10kHz、印加電圧0.2Vの条件で測定した。

【0019】表2にこれらの電極抵抗を示す。電極抵抗

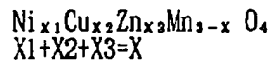
は、複素インピーダンスの測定結果をコールコールプロットし、電極部の抵抗値を示す3番目の円弧の直径を電極抵抗として求めた。尚、比較の為、白金サンプルNo. 36及びペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ サンプルNo. 37を電極とした場合についても同様に測定を行なった。

【0020】表2から、本発明のスピネル型複酸化物電\*

\* 極は、白金及びペロブスカイト型複酸化物電極と同様な電極抵抗を示すことがわかる。これは、本発明の電極材料が酸素の吸脱着反応及び解離、イオン化の平衡状態を容易にさせることを意味する。又、 $0.1 \leq X \leq 1.5$ の範囲にて電極抵抗が低く抑えられていることがわかる。

【表2】

サンプル No.	Ni X1	Cu X2	Zn X3	$\Sigma X_i$ X	電極抵抗	サンプル No.	Ni X1	Cu X2	Zn X3	$\Sigma X_i$ X	電極抵抗
5*	0.05			0.05	10.5	22	0.8			0.8	0.7
6*		0.05		0.05	13.3	23		0.8		0.8	0.8
7*			0.05	0.05	17.5	24	0.4	0.4		0.8	0.7
8	0.1			0.1	3.1	25	0.3	0.2	0.3	0.8	0.8
9		0.1		0.1	4.1	26	1.5			1.5	3.8
10			0.1	0.1	4.5	27			1.5	1.5	4.2
11	0.05	0.05		0.1	3.8	28	1.0	0.5		1.5	4.0
12	0.06		0.04	0.1	3.7	29	0.9	0.3	0.3	1.5	4.3
13	0.04	0.03	0.03	0.1	4.3	30	0.4	0.4	0.7	1.5	4.5
14	0.3			0.3	0.9	31	2.0			2.0	15.0
15		0.3		0.3	1.0	32*		2.0		2.0	18.8
16			0.3	0.3	1.1	33*			2.0	2.0	17.5
17	0.1	0.1	0.1	0.3	1.1	34*	1.0	1.0		2.0	16.7
18	0.5			0.5	0.6	35*	0.7	0.7	0.6	2.0	17.8
19		0.5		0.5	0.7	36*	ペロブスカイト 電極				0.7
20			0.5	0.5	0.7	37*	白金 電極				1.4
21		0.3	0.2	0.5	0.8						



単位:  $\times 10^4 \Omega \text{cm}$   
\*印比較例

#### 実施例3

【0021】表1に示されるスピネル型複酸化物(M=Ni)サンプルNo. 1及びペロブスカイト型複酸化物( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ )を設置したジルコニアディスクを一酸化炭素が15%含有する(窒素バランス)還元性ガス雰囲気下、700℃で10時間処理した。次いで、還元性ガス処理を行なったジルコニアディスクを用いて実施例1と同様に酸素濃淡電池方式の酸素センサー素子を作製し、酸素濃度に対する起電力を測定し、実施例2と同様に複素インピーダンスを測定した。

【0022】その結果、スピネル型複酸化物電極の起電力※50

40※力値は、63.3mVを示し、ペロブスカイト型複酸化物電極の起電力は、38.1mVを示した。

【0023】一方、複素インピーダンス測定から得られた電極部の抵抗値は、スピネル型複酸化物電極の場合還元ガス処理前の1.6倍であったのに対し、ペロブスカイト型複酸化物電極では、100倍以上に電極抵抗が増加した。還元ガス処理によってペロブスカイト型複酸化物は大きく劣化しているのに対し、本発明のスピネル型複酸化物電極はほとんど劣化していないことが判かる。

#### 実施例4

【0024】実施例1で使用したスピネル型複酸化物

(M=Cu) サンプルNo. 2と3モルのイットリウムをド  
ブしたジルコニア粉末(0.3 $\mu$ m)を第3表に示す種  
々の割合で混合し、実施例1と同様にジルコニアディ  
スク上に焼き付けて、濃淡電池式酸素センサー素子の性能\*

\*を評価した。尚、評価条件は、被検ガス濃度1%、温度  
650℃とした。結果を表3に示す。

【表3】

サンプルNo.	スズ混合量(重量%)	起電力(mV)
38	40	39.4
39	50	60.3
40	70	60.2
41	100	60.2

理論値: 60.2mV

【図面の簡単な説明】

※素子の説明図である。

【図1】本発明に係る酸素濃淡電池方式の酸素センサー※

【図1】

